

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-018336

(43)Date of publication of application : 21.02.1981

(51)Int.Cl. H01J 1/30

(21)Application number : 54-092672

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.07.1979

(72)Inventor : FUTAMOTO MASAOKI
YUJITO ISAMU
KAWABE USHIO

(54) ELECTRON EMISSION CATHODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a high density and uniform electron beam by specifically designating the crystal direction of a needlelike chip axis and holding the needlelike chip on a supporter in order to facilitate cleaning the surface of the needlelike chip.

CONSTITUTION: The needlelike chip 1, consisting of a carbide or nitride single crystal whisker having a sodium chloride type crystal structure, is held by the conductive support 2. The orientation of the crystal axis of the needlelike chip 1 is designaed <111>. In an electron emission cathode with such a constitution, the cleaning of the needlelike chip 1 can be performed by heating it at a high temperature under a high vacuum.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-18336

⑫ Int. Cl.³
H 01 J 1/30

識別記号

庁内整理番号
6377-5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子放射陰極

地株式会社日立製作所中央研究
所内

⑯ 特 願 昭54-92672

⑰ 発 明 者 川辺 潮

⑱ 出 願 昭54(1979)7月23日

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

⑲ 発 明 者 二本正昭

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉑ 発 明 者 由比藤男

㉒ 代 理 人 弁理士 澤田利幸

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

明 細 書

発明の名称 電子放射陰極

特許請求の範囲

1. 塩化ナトリウム型結晶構造を有する炭化物または窒化物の単結晶オイムカからなる針状チップおよび該針状チップを保持する支持体とを有し且つ該針状チップの軸の結晶方位が<111>であることを特徴とする電子放射陰極。
2. 上記単結晶オイムカからなる針状チップが TiC, ZrCもしくはHfCからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子放射陰極。
3. 上記支持体がガラス状炭素からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。
4. 上記針状チップと上記支持体とが溶合材により結合されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。
5. 上記支持体さらに上記結合材がガラス状炭素よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項

(1)

4項記載の電子放射陰極。

6. 上記結合材を構成する上記ガラス状炭素が炭化物炭素および窒化物炭素の少なくとも一種を含むことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の電子放射陰極。

発明の詳細な説明

本発明は、電子顕微鏡などの電子ビーム応用装置に有用な電界放射陰極 (F E陰極) に関するものである。

F E陰極は先端曲率が1000Å程度の針状チップ先端に電界を集中し、電界の作用で電子を引き出すものである。さらにF E陰極は動作に先立つて針状チップ表面の不純物を除去したり、針状チップ表面の形状を磨るために2000℃以上の高温に加熱される。このようにF E陰極の針状チップの材料として必要を条件は、電気伝導性があり、高融点、高硬度で耐イオン衝撃性が大きく、腐食性が低いことである。加えて、針状チップへの加工性が良く、電子ビームが針状チップの軸方向に有効に放射されることが必要である。

(2)

従来、F E 電極として使用された材料としては、
 前記の諸条件をほぼ満足する、タンタル、タングステン、
 炭素、あるいは炭化タングステン (SiC) などの炭化
 物である。これらの材料の中で専ら採用に供せら
 れているのは加工性の優れた W だけである。W を
 用いた F E 電極では、針状トップの軸方向への電
 子放射密度の大きい $<310>$ や $<100>$ 方位
 を軸方向として得た単結晶の針状トップが利用
 されている。この W-F E 電極は 10^{-4} Torr 以下
 の超高真空中でなければ安定に動作せず、さらに
 放射電流が等価な超時変化を示すため、F E 電極
 の使用上、各種の問題がある。すなわち、電子ビ
 ームを放射開始した直後では放射電流の急激な変化
 が大きいので電子ビームを利用して、さらに放
 射時間経過すると真空中の残存ガスのイオン・ス
 パークで針状トップ表面が溶けて電子ビームが変動
 するため、フラッシュバックにより針状トップ表面を
 再生する必要がある、といった問題点があった。
 本発明は前記従来技術の問題点を解消した、従
 来 F E 電極の提供を目的とするものである。

(3)

を有すればよいが、通常は 0.1μ 以上で製造が容
 易である。長さの上限はその電極の通常の設計条
 件により定まる。

支持体の材料は普通は導電性の材料であり、当
 技術分野で周知のもの、例えば高融点金属、炭化
 物、窒化物、炭素等が用いられるが、特にガラス
 状炭素が好ましい。

電子放射材料で構成された針状トップと導電性
 支持体との接合方法にはスポット溶接、機械的圧
 着、接合材の使用等が知られており、本発明の電
 子放射電極はそのいずれでもよいが、特に接合材
 の使用が好結果を示す。接合材としてはガラス状
 炭素が好ましく、特に粉末状の炭化物もしくは炭
 化物、例えば TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC,
 ZrB₄, TiB₄, B₄C, SiC, SiC₂ 等を含むガラス状
 炭素が好ましい。

以上の様に、本発明による電子放射電極は針
 状トップ、導電性支持体の他に、両者を結合する
 接合材を有することが望ましい。このように、針
 状トップ、導電性支持体ならびに接合材を有する

(5)

特開 56-18336 (2)

上記目的を達成するため、本発明による電子放
 射電極は、塩化ナトリウム (NaCl) 結晶を溶
 融する炭化物または窒化物の単結晶ホイスカか
 らなる針状トップおよび該針状トップを保持する
 支持体とを有し、且つ該針状トップの軸の方位
 を $<111>$ とするものである。

上記単結晶ホイスカは塩化ナトリウム結晶を
 溶融する炭化物または窒化物からなり、例えば
 Ti, Zr もしくは Hf の炭化物あるいは窒化物、
 前記炭化物の 2 種もしくは 3 種の固溶体、または
 前記炭化物の 2 種もしくは 3 種の固溶体等からな
 るものである。

一般にホイスカの直径は $1000\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$
 の範囲で各種のものがあるが、本発明の電子放
 射電極はそのいずれの直径のホイスカを用いてもよ
 い。しかし、ホイスカのより好ましい直径は 30
 $\sim 150\mu\text{m}$ の範囲であり、この範囲であれば溶
 融製造過程において取扱いが特に容易である。ま
 た、上記ホイスカは導電性支持体上にマウントで
 き且つその先端を針状に成形するのに十分を長さ

(4)

電子放射電極の構造およびその製造方法の詳細に
 ついては、日本特許出願明細書、特開 52-
 43848 に記載されており、そのまゝ本発明の
 電子放射電極に適用できる。

上記のように、本発明による電子放射電極は単
 結晶ホイスカからなる針状トップの軸方向が
 $<111>$ なる方位を有するものであるが、
 これはこのような方位を有するホイスカは育成が
 容易であり且つ特に強い電子ビームが放射される
 からである。

ところで、塩化ナトリウム (NaCl) 結晶の結
 晶構造を持つ Ti, Zr, Hf 等の炭化物は良好な電氣
 伝導性を示し、融点も高く、高真空で、高電圧が
 加わると、針先部が W よりもはるかに大きい。
 さらに、炭化物は真空中の残留ガス (H₂, H₂O,
 CO など) との相互作用が W をどの純金属に比べ
 て小さいため、安定な電子ビームを放射する F E
 電極材料となる。しかし、これらの炭化物は結晶
 育成そのものが困難なうえ、極めて高い温度で針状
 トップに加えてし難く、また、これらの針状トップ

(6)

を保持しかつ高温に加熱できる状態の構造が図5に示れていゝかつたため、その電子ビーム放射時効は明らかにされていゝかつた。とくにこれらの炭化物の単結晶を針状チップに使用したとき、電子ビームが軸方向に有効に放射される単結晶の方位すらも知られていゝかつた。

P₂層は使用の前に有機炭素の不純物を除去するため2000℃以上の高温に加熱される。このとき、針状チップ先端の形状は表面原子の移動を配列、あるいは層間のため変化する。この変化は結晶構造に依存して起こる。P₂層の針状チップ先端から放射される電子ビームの分布は、結晶面の仕事関数と形状に依存し、仕事関数が低くてテーパー状の局所曲率が小さい領域ほど高密度な電子ビームを放射することができる。したがって望ましい針状チップの方位として、上記領域が針状チップ先端にくるように選ぶことが必要である。このようにすれば、電子ビームの組合せも容易になり、装置の設計上都合がよい。

本発明者の実験によれば、N=C₆H₆型の結晶層

(7)

メスの80~95vol%とした。X線回折による分析ではT₁Cの組成はT₁、Cであつた。ホイムカーの成長方向は4種類あり、〈100〉と〈111〉、〈110〉、〈112〉であつた。切手の二つの方位のものが優先的に成長した。ついで、フラン樹脂製の幅1.0mm、厚さ0.4mm、長さ15mmのフィラメントの中央部に、水酸化のフラン樹脂に325メッシュのT₁C粉末を約40vol%加えた混合材でT₁、Cホイムカーを結着した。接着部を200℃で充分に加熱して硬化させた後、これを平度のグラフアイトポートに入れ、グラフアイトポートで押えつけながら、真空中で1700℃まで加熱して炭化した。グラフアイトポートで押えながら加熱したのは樹脂フィラメントが炭化すると変形するのを防止するためである。フィラメントと混合材を用いたフラン樹脂は炭化するとともに極めて緻密で機械的強度が大きいガラス状態に変化した。ガラス状態は通常の炭素材料に比べて比重が高く、熱伝導率が小さいので、電子放射層の導電性フィラ

(8)

特開56-18336(3)

造を持つ炭化物の針状チップで電子ビームの放射強度を測定すると〈111〉方位に特に強い電子ビームが放射されることが明らかにまつた。

〈111〉なる結晶方位の軸方向を持つ炭化物の針状チップを用いたP₂層は電子ビームを極めて有効に利用できるもので、実用上、有用な電子放射層となり得るものである。

以上、おとして炭化物について述べたが、炭化物についても同様のことが言える。

以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明する。

実施例 1

電極成長法によつてT₁Cのホイムカーを育成した。1300~1400℃に加熱した電極炉内に蒸気として供給もしくはムライトを置き、T₁C₄、CH₄、およびH₂から成る混合ガスを約2時間流すことによつて、長さ50~100mmで直径が約0.1mmのT₁Cホイムカーを育成することができた。混合ガス中のT₁C₄とCH₄との混合比T₁C₄/CH₄は体積比で0.7~0.8であり、H₂は全ガ

(9)

メントとして使用したとき針状チップを有効に加熱する上で望ましいものである。ついで、T₁、Cホイムカーを溶解と析出の混合比が3:5の誘導液からなる電解液中で電圧Vの直流電圧下の電解槽中によつて針状に加工し、針状チップがT₁、Cホイムカーから成るP₂層板を作製した。第1図(a)はこのようにして作成した電子放射層の形状を示す断面図である。1は〈111〉方位を持つ針状チップ、2は導電性支持体、3は混合材である。

このような方法で作つた、〈100〉と〈111〉の2種類の結晶方位を持つT₁、CのP₂層板を真鍮板電極に取り付けて、電子ビームの放射パターンを観察した。10⁻⁴Torrの真空中でP₂層板の両端フィラメントに通電し、2000℃以上の温度にT₁、C針状チップを加熱した後、P₂層板に負の高電圧を印加し、対向して設けた螢光面上に電子ビームの放射パターンを投影させた。この結果、第2図に示すように、〈100〉方位のT₁、CのP₂層板からは中央部が暗く周辺部が明るい放射パターン(a)が、一方、〈111〉方

40

位の $Ti_{1-x}C$ OFEの場合には中央部が明るい3回対称の放射パターン(向)が得られた。放射パターンにおいて明るい部分は電子ビームが高密度に放射されていることに対応しており、 $\langle 111 \rangle$ 方位の $Ti_{1-x}C$ 針状チップからはその軸方位に電子ビームが有効に放射されていることが確認された。第3図(向)において (100) 、 (110) 等の記号はその部分の電子放射に寄与している結晶面を示す。また、放射された電子ビームの安定度は同じ条件で測定したW-FE結晶の値以上であった。さらに、電子線源の寿命が約50%長くなる効果もあつた。

実施例 2

1300~1500℃に加熱した電気炉内に、添物として黒鉛とNiもしくは黒鉛とAlを置き ZrC 、 CH_4 および H_2 の混合ガスを3~5時間通入することによって基板上に太さ15~100μmで長さ3~4mmの ZrC ハイスカーを成長させた。混合ガス中の ZrC と CH_4 との混合比 ZrC/CH_4 は体積比で0.9~1であり、 H_2 は

(11)

ハイスカーを用いたFE結晶は放射能も強く、針状チップが破損し難いため、電子線源の寿命が倍以上伸びる効果があることがわかった。

実施例 3

実施例2と同様にして、 HfC 、 H_2 および CH_4 を用いた気相成長法により HfC のハイスカーを育成した。ハイスカーの育成温度は1500~1800℃で、育成時間は4時間である。この結果、太さ約10μmで長さ3~3mmの HfC ハイスカーが得られた。X線回折によると HfC ハイスカーの組成は $Hf_{1-x}C$ であり、ハイスカーの成長方向は $\langle 111 \rangle$ であった。ついで、実施例1と同様の方法で $Hf_{1-x}C$ ハイスカーを炭素フィラメントに固定した。実施例1と同様にして、ハイスカーの先端部を溶解槽の電解液中で電解槽により針状チップに加工してFE結晶を作製した。 $\langle 111 \rangle$ 方位の $Hf_{1-x}C$ ハイスカーを用いたFE結晶の電子ビーム放射パターンは第4図(向)に示した放射パターンと類似であり、針状チップの軸方位に高密度の電子ビームが放射されることが

(12)

特開56-18336(4)

全ガス量の約95%とした。ハイスカーの方位は $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の2種類あり、 ZrC のハイスカーの組成は $Zr_{1-x}C$ であった。幅1mm厚さ0.2mm、長さ10mmのカーボンシートの中に、添物として炭素化のフラン樹脂に325メッシュの B_2O_3 粉末を30%添加した液で $Zr_{1-x}C$ のハイスカーを固定した。混合部を十分に硬化させた後、実施例1と同様の方法で接合部を炭化した。実施例1と同様に、 $Zr_{1-x}C$ ハイスカーを溶解槽の電解液を用いて、電解槽から取り出し加工した。

$Zr_{1-x}C$ OFE結晶の電子ビーム放射パターンは、第3図に示した $Ti_{1-x}C$ の放射パターンと類似であり、 $\langle 111 \rangle$ 方位の針状チップからは軸方位にもつとも有効に電子が放射されることがわかった。この $\langle 111 \rangle$ 方位の $Zr_{1-x}C$ をエッジとしたFE結晶を、W-FE結晶を用いた電子線源の電子線と交換して使用したところ、W-FE結晶を用いた場合に比べて輝度が向上し、電子線源の寿命が向上した。さらに $Zr_{1-x}C$

(13)

がわかった。また、電子ビームの安定度、電子線源の寿命が著しく改善された。

実施例 4

第3図に示す形状の導電性支持体12を用いたCと以外は実施例1と同様にして、軸方向が $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の $Ti_{1-x}C$ 単結晶ハイスカーを針状チップとしたエッジを有する電子放射管を作製し、その特性調べたところ、実施例1と同様の結果が得られた。第3図において、11は針状チップ、12は接合部である。

以上の実施例で示したように、 NiC 型の結晶構造を持つ TiC 、 ZrC および HfC の場合、いづれも $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の軸を持つ針状チップを用いることによって、軸方位に高密度の電子ビームを放射させるFE結晶を製造できることがわかる。なお、第1図(向)の高倍となつた電子ビーム放射パターンの写真から推察して、 $\langle 111 \rangle$ 方位以外の $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 441 \rangle$ などの方位にも強い電子ビームが放射されることがわかる。しかし、 $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 441 \rangle$ などの

(14)



高次の指数を持つ方位を軸とするカイミカは作成することが実質上困難である。従に、溶融法で単結晶を作つても、これらの炭化物は非常に脆く、へき開し易いので、特定の方位のチップに切出すのは非常に困難である。

また実施例に述べた NaCl 型の結晶構造の炭化物は、 TiC-HfC , TiC-ZrC , TiC-HfC , TiC-ZrC などの合金固溶体を作ることができ、これらの針状チップについても同様の効果は期待される。

また本発明の電子放射装置の使い方においても、たとえば P 区を加熱すると針状チップの表面に吸着するガス成分の量が減少し、 10^{-7} Torr のオーダの真空度においても放射電流がより安定になることから、このような $Thermal$ P 区電極が使われるが、本発明の電子放射装置は高真空に連続加熱しても $Thermal$ P 区電極を越すことなくしかも耐熱し易いので、電子ビームを安定に取り出すのに非常に都合がよく、とくに顕著な効果をもっているものである。同様のことは強化

(15)

第2図(a)は針状チップとして $\langle 100 \rangle$ なる結晶方位が軸方向である Ti_2Ni C カイミカを用いた電子放射装置の電子ビーム放射パターンであり、第3図(a)はその軸方向が $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の場合の電子ビーム放射パターン、第3図は本発明の他の実施例における電子放射装置を説明する鳥瞰図である。

各図において、1および11は針状チップ、2および12は基盤支持体、3および13は結合部である。

代理人 弁護士 藤田利幸

(17)

特開昭56- 18336 (S)

物についても言えるのである。

したがって、針状チップの中心軸方向から高密度の均一な電子ビームが得られるためには、 NaCl 型結晶構造の炭化物もしくは炭化物単結晶カイミカの成長方位のうち、 $\langle 111 \rangle$ 方位の端をもつ電子放射装置が最も望ましい。この $\langle 111 \rangle$ という特定方位に、端面の半分以下の低真空で加熱するに、通電の大きさに成長させた針状電極を、ガラス状反応の導電性支持体に保持せしめた構造にすることによって、本発明の電子放射装置は高真空中で高真空に加熱して針状電極の活性化を行なう事が可能になり、あるいは $Thermal$ P 区電極として使えるようになり、高密度の均一な電子ビームを容易に得ることが出来るようになるので、本発明は電子ビーム応用装置において、輝度、分解能の向上などの効果が得られる。故に、本発明は実用上有用なものである。

図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の一実施例における電子放射装置を説明する鳥瞰図、第1図(b)はその断面図、

(18)

第1図

(a)



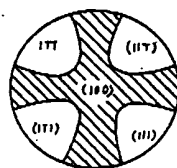
(b)



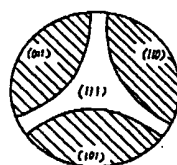
第 2 图

特图 56-18336 (6)

(a)



(b)



第 3 图

